

WEST



Generate Collection

Print

JP 1-129071

L10: Entry 93 of 225

File: JPAB

May 22, 1989

PUB-NO: JP401129071A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01129071 A

TITLE: POLYIMIDE PROTECTION COATING

PUBN-DATE: May 22, 1989

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

POWELL, DAVID B

ROSE, BRUCE H

COUNTRY

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

M &amp; T CHEM INC

COUNTRY

APPL-NO: JP63236681

APPL-DATE: September 22, 1988

INT-CL (IPC): C09D 3/58

## ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a polyimide protection coating resistant to solvent and solder flux by blending polyimide and epoxy resin with phenol as an end group.

CONSTITUTION: Coating is formed by blending polyimide with phenol as the end group and bridge quantity of epoxy resin having at least two 1,2-epoxy groups per molecule. Polyimide expressed by a formula I is used. In the formula I, (n) is the integer of 0-about 200; A is tetravalent residue of aromatic diether di-anhydride expressed by a formula II [K is the substituted or unsubstituted group of a formula III (W is -O-, -SO

COPYRIGHT: (C)1989,JPO

⑯ 日本国特許庁(JP)

⑰ 特許出願公開

⑱ 公開特許公報(A)

平1-129071

①Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

②公開 平成1年(1989)5月22日

C 09 D 3/58

PKG

7038-4J

審査請求 未請求 請求項の数 21 (全25頁)

④発明の名称 ポリイミド系保護塗料

3

⑤特 願 昭63-236681

⑥出 願 昭63(1988)9月22日

優先権主張 ⑦1987年9月22日⑧米国(US)⑨099876

⑩発 明 者 デービッド・ビー・バ アメリカ合衆国、ニュージャージー、ペルフオード、ロツ  
ウエル クスバリー・ロード、552

⑪発 明 者 ブルース・エッチ・ロ アメリカ合衆国、ニューヨーク、パウキープシー、ローカ  
ーズ スト・クレスト・コート、6

⑫出 願 人 エム・アンド・テイ・ アメリカ合衆国、ニュージャージー、ウッドブリッジ、ワ  
ケミカルス・インコー ン・ウッドブリッジ・センター(番地その他表示なし)  
ポレイテッド

⑬代 理 人 弁理士 八木田 茂 外2名

# 明細書

## 1. 発明の名称

ポリイミド系保護塗料

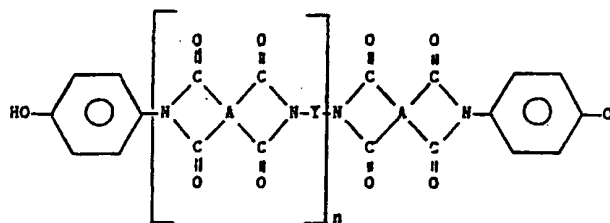
## 2. 特許請求の範囲

1. フェノールを末端基とするポリイミドと1分子当たり少なくとも2個の1, 2-エポキシ基を有する架橋量のエポキシ樹脂とのブレンドからなることを特徴とする塗料。

2. ポリイミドが極性溶媒溶液として存在する請求項1記載の塗料。

3. ポリイミドが溶融物として存在する請求項1記載の塗料。

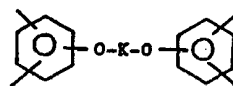
4. ポリイミドが式



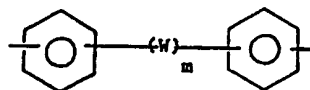
[式中、

nは0～約200の値を有する整数であり、

Aは式



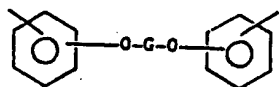
(式中、Kは式



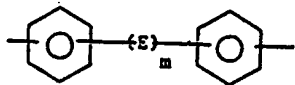
(式中、Wは-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、1～8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖アルキレン基又はアルケニレン基あるいは-(R)C(L)-、但し、RおよびLは同一でも異なってもよい1～8個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルケニル基又は6～24個の炭素原子を有する置換もしくは未置換アリール基、であり、及びmは0又は1である)の置換又は未置換基である)によって表わされる芳香族ジエーテル二無水物の4個残基であり、及び

Yは

(a) 式

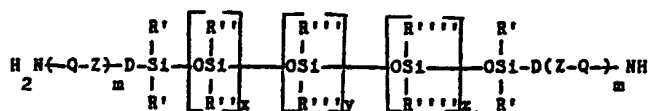


{式中、Gは式



(式中、Eは-S-、-SO<sub>2</sub>-、1~8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖アルケニル基又はアルケニレン基あるいは-(R)C(L)-、但し、R、L及びmは上記に定義した通り、である)の置換又は未置換基である)によって表わされる芳香族ジエーテルジアミンの2価残基、及び

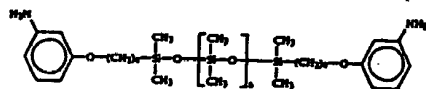
(b) 式



(式中、Qはアリーレン基であり、Zは2価の酸素原子、硫黄原子、スルホン基、スルホキシド基、

ル]プロパン及び約50~75モル%のジアミノポリシロキサン混合物である請求項5記載の塗料。

10. ジアミノポリシロキサンが次の構造



を有する請求項9記載の塗料。

11. nが10~100である請求項4記載の塗料。

12. mが1である請求項4記載の塗料。

13. Wが-S-である請求項4記載の塗料。

14. Eが-SO<sub>2</sub>-である請求項4記載の塗料。

15. Eが-(R)C(L)-である請求項5記載の塗料。

16. R及びLがそれぞれメチル基である請求項15記載の塗料。

17. エポキシ樹脂の架橋量がポリイミド100重量部当たり約1~約25部である請求項1記載の塗料。

18. エポキシ樹脂の架橋量がポリイミド100重

カルボン酸エステル基又はアミド基であり、Dはヒドロカルビレン基であり、R'、R''、R'''及びR''''は同一でも異なってもよい1~9個の炭素原子を有するアルキル基であり、並びにx、y及びzは0~100の値を有する整数である)によって表わされるジアミノポリシロキサンの2価残基、のいずれか一方の基又はそれらの混合物である]によって表わされる請求項1記載の塗料。

5. Yが(a)及び(b)の混合物である請求項4記載の塗料。

6. (a)及び(b)のモル比が約10:90~90:10である請求項5記載の塗料。

7. 芳香族ジエーテル二無水物がビス[p-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]スルフィド二無水物である請求項4記載の塗料。

8. 芳香族ジアミンが4,4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホンである請求項4記載の塗料。

9. 芳香族ジアミンが約25~50モル%の2,2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]

量部当たり約1~約10部である請求項1記載の塗料。

19. エポキシ樹脂がグリシジルアミンである請求項1記載の塗料。

20. エポキシ樹脂がエポキシ化ノボラック樹脂である請求項1記載の塗料。

21. エポキシ樹脂が多価フェノールのポリグリシジルエーテルである請求項1記載の塗料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の分野

本発明は、ポリイミド系保護塗料、特に、優れた耐溶剤性及び耐半田フラックス性を示すポリイミド系不動態化塗料に関する。

## 発明の背景

適切に調製した場合、シロキサン改質ポリイミドの熱可塑性組成物が優れた電気特性を有することが示された。しかしながら、これらの従来技術の組成物は印刷回路板及び半導体デバイス用の不動態化塗料に要求される適切な耐溶剤性及び耐半田フラックス性を有さない。

全体としては、芳香族ポリイミドは一般に非加工性である。多くのものは不溶性かつ不融性である。その様な化合物で電気機器を被覆するためには、これらの物質を可溶化又は溶融することができねばならない。従って、大抵のポリイミドは可溶性であるポリアミド酸（ポリイミドの先駆物質）として取り扱っている。可溶性ポリアミド酸を不溶性ポリイミドにするためには、それらを数時間高温（例えば、250℃～400℃）処理することが必要である。

この処理によって、アミド酸形が水の離脱を伴う閉環によってイミド形に転化される。アミド酸が長い時間高温にさらされることに加えて半導体デバイスの表面で水が生成されることは、電気機器を損傷することになるので、望ましくない。

ある種のポリイミドは、除去することが全く困難であるか又は有毒であるN-メチルピロリドン又は他の高極性溶媒に溶解する。

ポリイミドをシロキサン成分で改質することによって、モノグライム（エチレングリコールのジ

メチルエーテル）、ジグライム（ジエチレングリコールのジメチルエーテル）、トルエン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン及びある種の塩素化溶媒のような種々の溶媒に溶けるポリマーを生じるので、この問題が解決される。特定の電気基体上に不動態化塗料として固体状のシロキサン改質ポリアミドを残留させるために、溶媒の除去が穏やかな条件で容易に実施される。しかしながら、高温で加熱する問題を解決するに際し、別の問題が生じる。このようにして付着された被膜はそれらを付着させるのに使用した溶媒によって攻撃されやすい。都合の悪いことに、これらの溶媒は、種々のリード線をチップ、回路トレース（trace）等に半田した後半田フラックスを除去するために使用するものと同じ溶媒である。

このフラックス除去の問題は、集積回路及びチップオンボード（chip-on-board）組立体の電線を結合する必要性によってさらに強められる。これらの電線結合操作に使用されるフラックスは通常有機組成物である。回路板上に残っているフ

ラックス分が、短絡させるか又は半導体及び他の電気機器の回路トレース、コンデンサー、抵抗体及び同様な部品の意図する電機特性を変更する汚染物を形成するので、半田付け工程に引き続いてそれを除去することが必要である。フラックスの除去は、それらの機器を立て向き姿勢で保持しながらフレオン-塩化メチレン混合物の飽和雰囲気又は蒸気と接触させ、引き続きこの沸騰混合物に浸漬し、最後に再度混合物蒸気<sup>で</sup>に当ることによって実施される。許容しうる不動態化塗料はフラックス除去溶媒に不溶である被膜を与えるものでなければならない。

不動態化塗料の第二の基準は印刷回路又は半導体デバイスを製造する初期の段階で出てくる。一般に使用される製造法の最初の工程は厚い又は薄<sup>残膜の回路</sup>いサーキット<sup>を有する</sup>印刷回路を有するセラミック基体上に不動態化塗料（又は絶縁封入剤）のスクリーン印刷<sup>を</sup>することを含む。前者の基体の場合、コンデンサー及び抵抗体が回路トレースと共に被覆される。後者の基体の場合、回路トレ

ースだけを絶縁塗料で被覆して、チップ、抵抗体、コンデンサー及び結合すべき他の部品用の空間を残してスクリーン印刷処理を行う。次に、半田を電気接続すべき箇所に置く。半田フラックスが冷半田のコアとして存在している。次に、得られた組立体を、半田が流出するまで加熱し、それから冷却する。この工程の間、半田フラックスは基体のあらゆる箇所に流れ、不動態化被膜を攻撃するかもしれない。フラックスは代表的には低活性又は非活性アビエチン酸ロジンである。望ましい不動態化被膜はその様な攻撃に耐える。被膜がフラックスによって浸漬されると、導電性及び/又は腐蝕性残留物が回路板上に残される危険性がある。粘着であるこれらの残留物は埃及び他の汚染物を吸引する部位としても作用する。

それらの被膜がフレオン-塩化メチレン溶媒に溶けないので、ガラス塗料が不動態化塗料として利用された。しかしながら、これらを利用するには、ガラス先駆物、即ち、液体溶媒バインダーとセラミック粒子とのスクリーン印刷可能なベース

トを硬化するために200~400℃の温度に組立体をさらす必要がある。このような高温において、溶媒は燃焼し、セラミック粒子は融解してガラスとなる。都合の悪いことに、セラミック粒子を融解するのに必要な温度において、薄膜コンデンサー、抵抗体及び導電性トレースが損傷される危険性がある。この損傷はこれらの部品の酸化又は抵抗値変化に関する高温の有害作用による。例えば、窒化タンタルは非常に高い抵抗を有する酸化タンタルに酸化される。高温は抵抗体に使用される金属の冶金特性に影響を及ぼし、相変化及び結果的には抵抗値変化を生じさせる。抵抗体の電気値はこれらの条件で非常にしばしば変化させられる。しかるに、これらの電気値をレーザービームで処理することによって矯正して、トリミングによってそれらの元の配置に戻さなければならない。この処理によって、使用中に金属抵抗体を酸化状態に暴露する線状の開口がガラス被膜に開けられる。さらに、抵抗体の値変化がなお生じるので、ガラス塗料を使用することはできない。

で1000時間に亘って3ミルの2導体トレース間のギャップに係わる電流洩れを測定する。チップ及び他の部品は許容<sup>さうりやう</sup>しうるために10ナノアンペア以下のTHBを示<sup>し</sup>なければならない。

エポキシ樹脂も硬化中に流出して、接合パッドの汚染を生じる。硬化したエポキシ樹脂はパッドを閉塞し、リード線の半田付け又は熱圧着に支障をきたし、また実際にそれを妨げる。

エポキシ樹脂には、アミン、酸、三弗化硼素等のような硬化<sup>めい</sup>触媒及びそれらの合成に使用されるハロゲン含有エビハロヒドリンによって腐蝕の問題も生起する。このために、窒化<sup>けい</sup>シリコン又は他の腐蝕防止物質を使用して電気回路を保護することが必要である。

耐溶剤性及び耐半田フラックス性であるのに加えて、不動態化又は封入組成物は次の特性を有しているべきである。

- (1) 室温安定性又は保存性が良いこと。
- (2) スクリーン印刷が可能であること。
- (3) 一液組成物として包装することができる

室温加硫性(RTV)シリコンゴムがガラス塗料の代わりに使用された。これらのゴムは幾つかの理由で満足できない。まず第一に、これらのゴムはスクリーン印刷することができず、別々に封入するためにジグ中で各ハイブリッド回路を処理する必要がある。第二に、RTVシリコンゴムはフラックス除去溶媒に対する耐性がまったく無い。

シリコンゲルは不動態化塗料として同様に不十分である。

エポキシ樹脂はスクリーン印刷することができるが、それらの温度-湿度バイアス(THB)性能が不十分である。アール・ジー・マンク(R.G. Mancke)はアイイーイーイー・トランス・オン・コンポネンツ・ハイブリッツ・アンド・マニファクチャリング・テクノロジー(IEEE Trans. on Components, Hybrids and Manufacturing Technology)、CHMT-4巻、4号(1981年12月)にTHB試験を開示している。半導体組立体に対するこの試験は85℃の温度及び85%の相対湿度

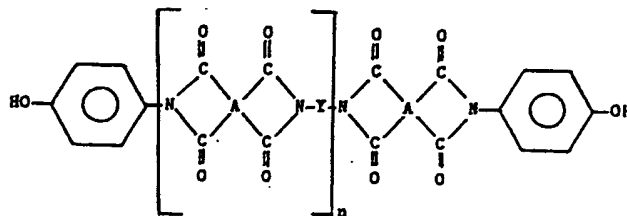
こと。

(4) 比較的低い温度、即ち、約180℃以下で加工できること。

#### 発明の概要

上述の特性を有する可溶性又は可融性、熱架橋性及び貯蔵安定性の塗料はフェノールを末端基とするポリイミドと1分子当たり少なくとも2個の1,2-エポキシ基を有する架橋量のエポキシ樹脂とのブレンドによって提供される。

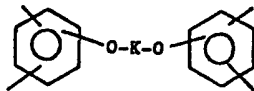
本発明のフェノールを末端基とするポリイミドは酸二無水物、有機ジアミン及びp-アミノフェノールを縮重合することによって製造される。理論量において、それらの反応混合物は一般式



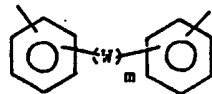
[式中、

$n$  は 0 ～ 約 200 の値を有する整数であり、

A は式



(式中、K は式



(式中、W は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、1 ～ 8 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖アルキレン基又はアルケニレン基あるいは  $-(R)C(L)-$ 、但し、R および L は同一でも異なってもよい 1 ～ 8 個の炭素原子を有する低級アルキル基又は 6 ～ 24 個の炭素原子を有するアリール基、であり、及び  $m$  は 0 又は 1 である) の置換又は未置換基である) によって表わされる芳香族ジエーテル二無水物の 4 個残基であり、及び

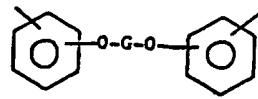
Y は

(a) 式

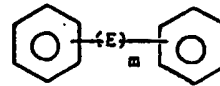
ヒドロカルビレン基であり、 $R'$ 、 $R''$ 、 $R'''$  及び  $R''''$  は同一でも異なってもよい 1 ～ 8 個の炭素原子を有するアルキル基であり、並びに  $x$ 、 $y$  及び  $z$  は 0 ～ 100 の値を有する整数である) によって表わされるジアミノポリシロキサンの 2 個残基、のいずれか一方の基又はそれらの混雑基である) によって表わされる化合物をもたらす。

好ましい化合物は、W が S であり、かつ E が  $-SO_2-$  か又は  $-(メチル)C(メチル)-$  であるものである。E がシロキサン含有ポリイミド中で  $-(メチル)C(メチル)-$  であり、かつ E がシロキサン非含有ポリイミド中で  $-SO_2-$  であるのが特に好ましい。

p-アミノフェノールはフェノール末端を形成するために存在するのみならず、連鎖停止剤としても作用する。シロキサン改質ポリイミドに関し、分子量の範囲は約 5,000 ～ 約 150,000 であってよく、さらに約 10,000 ～ 約 100,000 の範囲であるのが好ましい。極性溶媒に溶解する限り、同様な分子量のフェノール末端を有



(式中、G は式



(式中、E は  $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、1 ～ 8 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖アルケニレン基又はアルケニレン基あるいは  $-(R)C(L)-$ 、但し、R、L 及び  $m$  は上記に定義した通り、である) の置換又は未置換基である) によって表わされる芳香族ジエーテルジアミンの 2 個残基、及び



(式中、Q はアリーレン基であり、Z は 2 個の酸素原子、硫黄原子、スルホン基、スルホキシド基、カルボン酸エステル基又はアミド基であり、D は

するシロキサン非含有ポリイミドも使用することができる。ULTEM ポリイミド (ゼネラル・エレクトリック社製)、XU-218 ポリイミド (チバ・ガイギー社製) 及び PI2080 (アップジョン社製) のようなフェノール系末端形成剤で改質したある種のポリイミドが適している。しかしながら、上述したように、これらの物質は除去することが困難である極性溶媒にしか溶解しないので、シロキサン含有ポリイミドと同様な利点はもっていない。この分子量範囲で得られたポリイミドはエポキシ樹脂と組合せた溶液として適当な印刷回路又は他の基体に塗布することができる。このために、極性溶媒を使用する。適切な極性溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホン、フェノール及びジメチルテトラメチレンスルホンがある。

不溶性であるが可溶性であるそれらのポリイミ

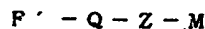
ドを溶融物として基体に塗布することができる。この場合、ポリイミドを約175℃の最高温度にまず加熱し、次にエポキシ樹脂をそれにブレンドする。エポキシ樹脂の早期架橋又は硬化を防止するために、迅速にブレンドし、次に混合物を素早く冷却せねばならない。

ポリイミド-エポキシ樹脂ブレンドを、押出、真空成形、トランスファー成形、噴霧、スピニング、浸漬被覆、流動床被覆等によって半導体デバイスのセラミック基体のような選択された基体上に被覆することができる。

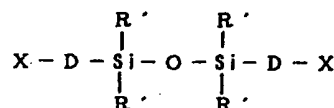
シロキサン含有ポリイミドはビス-アミノアルキルシロキサンを用いて製造された。これらのポリイミドは米国特許第3,740,305号及び第4,030,948号に開示されている。半導体及び他の電気機器の保護塗料として有用であるけれども、これらのポリイミドは耐溶剤性に欠ける欠点を示す。

本発明に有用なアミノシロキサンの製造法は従来技術によって知られている。例えば、参照とし

て本明細書に組入れた英国特許第1,062,418号及び米国特許第4,395,527号において、フェノール又はナフトールのナトリウム塩とのガンマー-ハロアルキルシランとの反応が開示されている。式



(式中、F'はH又はハロゲンであり、Mはアルカリ又はアルカリ土類金属であり、かつQ及びZは上記定義の通りである)の化合物を、例えば、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチル尿素、N-メチル-2-ピロリドン又はヘキサメチルホスホルアミドのような双性非プロトン性溶媒の存在下に周囲温度及び圧力で式

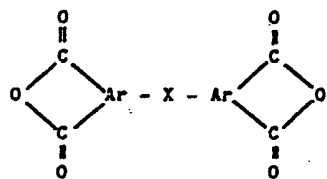


(式中、Xはハロゲンであり、かつR'及びDは上記定義の通りである)のビス(ハロヒドロカルビル)ジシロキサンと反応させた場合に、少なく

とも85%の収率を得ることができる。

好ましいシロキサン改質ポリイミドは、

(I)一般式



(式中、Xは>CO、-O-、-S-及び-SO<sub>2</sub>-の少なくとも1種又は<sup>1個</sup>三重結合であり、かつArは6〜約10<sup>個</sup>の炭素原子を有するアリーレン基である)で表わされる酸二無水物、

(II) 2つのエーテル結合と異種原子が硫黄又は酸素であるアリール-<sup>1個</sup>異種原子-アリール架橋基又はビスフェノールA残基からなる架橋基とを有する芳香族エーテルジアミン、

(III) シロキサン改質芳香族エーテルジアミン、及び

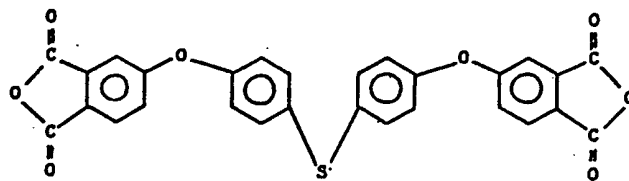
(IV) アミノ基及び水酸基で置換されたアレーン

を縮重合することによって合成することができる。

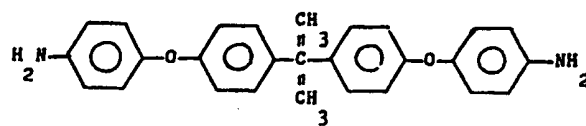
酸無水物対全アミン(ジアミン+アミノフェノール)の当量比は約1:1である。

具体的には、上述の反応物質の好ましい例は、

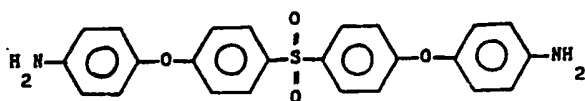
(I) 4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物



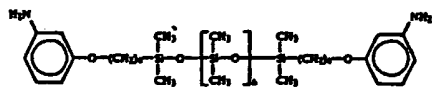
(II) 2,2-ビス[4-p-アミノフェノキシ]フェニル]アロパン



及び2,2-ビス[4-p-アミノフェノキシ]フェニル]スルホン



(Ⅷ) ビス(m-アミノフェノキシブチル)ヘキサデカメチルオクタシロキサン

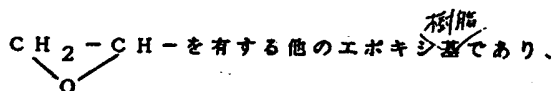


(Ⅳ) p-アミノフェノール



である。

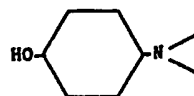
芳香族ジアミンの混合物を本発明のポリイミドを合成するために使用することができる。例えば、約25〜50モル%の2,2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン及び50〜75モル%のジアミノポリシロキサンを使用するのが好ましい。約35モル%の前者及び約65モル%の後者を使用するのがなおさらに好ましい。



飽和又は不飽和脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式化合物であつてよく、かつ、例えば、水酸基、ハロゲン原子、エーテルラジカル等で置換されていてもよい。ポリグリシジルエーテルを製造するのに適した二核及び多核フェノールの中には、米国特許第2,506,486号にベンダー（Bender）等によって記載されたビスフェノール及び1分子当たり平均3〜20<sup>個以上</sup>以上のフェニール基を有するフェノールと飽和又は不飽和アルデヒドとのノボラック縮合物〔ニューヨークのインターサイエンス出版社によって1974年に出版された「フェノプラスト（Phenoplasts）」と題された著者ティー・エス・カースウェル（T.S. Carswell）の書籍を参照のこと〕のようなポリフェノールである。フェノールとアクロレインのような不飽和アルデヒドとから得られる適切なポリフェノールの例はエー・ジー・ファーンハム（A.G. Farnham）の米国特許第2,801,989号及び第2,8

好ましいジアミノポリシロキサンはビス（ $m$ -アミノフェノキシブチル）ヘキサデカメチルオクタシロキサンである。

これらの高分子の正確な分子構成は確かめられていないが、構造Ⅱ及びⅢのラジカル残基が主鎖構造中にⅠと共にでたために配置されているか又はそれらがⅠ及びⅡの群又はブロック並びにⅠ及びⅢの群として存在していると考えられる。これらの各成分は、（酸無水物と構造Ⅰ、Ⅱ及びⅢのアミノ基それぞれとの反応によってイミド結合が形成された後に残された残基である。末端基は



(但し、Nはp-アミノフェノールと連鎖停止剤無水物基との反応から生じるイミド結合の一部を構成している)である。

本発明の代表的なエポキシ樹脂は多価フェノールのポリグリシジルエーテル及び1分子当たり最低2個、適切には3個以上のエポキシ基、即ち、

85, 385号に記載されたトリフェニルオール、  
ペンタフェニルオール及びヘプタフェニルオール  
である。

一般に、これらの多価フェノールのポリグリシジルエーテルは、エピハロヒドリンを塩基性条件で多価フェノールと反応させることによって製造される。多価フェノールはレゾルシノール、カテコール、メチルレゾルシノール又はハイドロキノンのような単核でも、また二核あるいはそれ以上の多核であってもよい。

多価多核フェノールはアルキリデン、アルキレン、エーテル、ケトン、スルホンのような基によって結合された2個以上のフェノールからなる。結合基としては、例えば、さらに次の化合物がある。ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ジメチルメタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ジメチルメタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(p-ヒドロキシ



シフェニル)スルホン、トリスフェノール又はテトラフェノール。

上記多価フェノールと反応させるためのエビハロヒドリンとしては、エビクロロヒドリン、グリセリンジクロロヒドリン、3-クロロ-1, 2-エポキシブタン、3-ブromo-1, 2-エポキシヘキサン及び3-クロロ-1, 2-エポキシオクタンが好ましい。

ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキサンジエポキシド及びジシクロペンタジエンジエポキシドのような他のポリエポキシドも使用することができる。

本発明で使用することができる他のエポキシ樹脂はエポキシ化ノボラック樹脂である。ノボラック樹脂はフェノールをアルデヒドと縮合させることによって、さらに一般的には2又は3個の反応性芳香族環水素部位を有するフェノール化合物を

フェノール-アルデヒド縮合を行うことができるアルデヒド又はアルデヒド遊離化合物と反応させることによって製造される。

フェノール化合物の例としては、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、イソプロピルメトキシフェノール、クロロフェノール、レゾルシノール、ハイドロキノ、ナフトール、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェノール)プロパン等がある。アルデヒドの例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、フルフラール等がある。アルデヒド遊離化合物の例としては、例えば、パラホルムアルデヒド、ホルマリン及び1, 3, 5-トリオキサンがある。ヘキサメチレンテトラミンのようなメチレン基発生剤であるの<sup>と151に</sup>アセトンのようなケトンもフェノール化合物と縮合させることができる。

縮合反応はフェノール7モル当り6モル<sup>下</sup>以上のアルデヒドを用いて酸性触媒の存在下に行なわれる。このようにして製造されたノボラック樹脂は

永久に可融性及び可溶性である。縮合反応が終了したら、所望により、水及び他の揮発物を蒸留により除去し、触媒を中和する。

代表的な合成法において、ノボラック樹脂は1モルのフェノールを0.8モルのアルデヒドと共に酸性条件下に加熱することによって製造される。反応を行う温度は一般に約25℃〜約175℃である。

本発明で使用されるエポキシ化ノボラック樹脂は、例えば、エッチ・リー(H. Lee)及びケイ・ネビル(K. Neville)の「エポキシ樹脂(Epoxy Resins)」、マグローヒル社(ニューヨーク)版、195頁に記載されているようなエビハロヒドリンとの反応によってのような当業界でよく知られた方法によってノボラック樹脂をエポキシ化することによって製造することができる。

なおさらに別の種類の有用なエポキシ樹脂はエビハロヒドリンと反応性水素原子を有する化合物との反応から得られる。この種の代表的な化合物としては、N, N, N', N'-テトラグリシジ

ル-4, 4'-メチレンビスベンザミンのようなグリシジルアミンがある。当業者に知られた他のエポキシ樹脂も所望によって使用することができる。

<sup>オモリ</sup>  
<sup>特許請求した塗料に使用されるエポキシ樹脂の量は決定的ではないが、フェノールを末端基とするポリイミドを架橋及び硬化するのに十分な量であるべきである。フェノールを末端基とするポリイミド100部当り約1〜約25部(phr)のエポキシ樹脂を使用するのが好ましい。より好ましい範囲は約1〜約10 phrである。</sup>

半導体デバイス、特に一般的には基体上に耐溶剤及びフラックス性被膜を付着させるためにこれらの架橋性フェノール末端ポリイミド樹脂を使用するに当り、該樹脂の溶液又は希釈剤分散液を被覆すべき表面にまず付着させて、基体を被覆し、次にこの基体を被膜が形成されるまで約100℃〜約225℃の温度で加熱するのが好ましい。好ましい温度範囲は約150℃〜約200℃である。硬化温度が高ければ高いほど、硬化又は被膜形成

が早くなるが、加熱時間は<sup>30分</sup>決定的ではない。分散液の付着は、基体が本来それを必要とする場所にスクリーン印刷によって行うことができる。

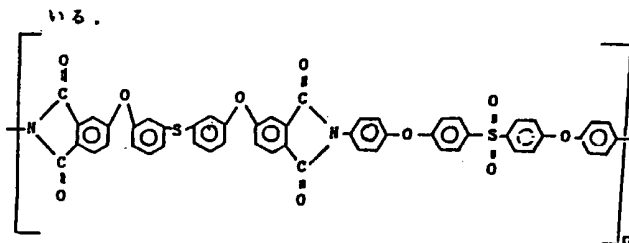
本発明の架橋操作には、触媒を要しない。ポリイミドとエポキシ樹脂とを混合して単一包装組成物とすることができるので、このことは思いがけないことである。架橋操作を誘発するためには、加熱だけで十分である。しかしながら、所望によって触媒を使用することもできる。けれども、そのためには、潜伏性硬化剤を使用しない限り、二液系を使用する必要がある。触媒を使用する場合、適切な触媒としては、有機酸、有機酸無水物、第三級アミン等がある。

本発明を次の実施例によってさらに説明する。別に特定しない限り、部及びパーセントは全て重量基準である。

#### 実施例 1

##### フェノールを末端基とするポリイミドの製造

攪拌機、温度記録及び制御手段並びに水分トラップを備えた還流カラムを装備した75ガロン



但し、 $n$ は1～約10の値を有する整数である。末端基はp-アミノフェノールとp-ヒドロキシフェニルイミド基を生じる末端酸無水物基との組合によって与えられる。

固形分18%のN-メチル-2-ピロリドン溶液をドクターブレードで10ミル(0.254mm)の厚さに湿式<sup>30分</sup>ドローダウン(wet drawdown)することによってこのポリイミドの被膜を6×6×0.25インチ(約15×15×0.6cm)のガラス板上に流延形成した。得られた被膜を125℃で一晩乾燥させた。これらの被膜の耐溶剤性を、各ガラス板の異なる3箇所にN-メチル-2-ピロリドンを1滴ずつ滴下し、溶媒の蒸発を防ぐた

(約284l)の反応容器に、7631gの4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物(構造I)、6047gのビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(構造II)、244gのp-アミノフェノール、37.5gのp-トルエンスルホン酸及び262ポンド(約119kg)の溶媒としてのモノクロロベンゼンを装填した。得られた混合物を還流温度で約6時間加熱した。この間に、約4.0ポンド(約18kg)のモノクロロベンゼンを水分トラップとして使用した分相器中に水との共沸物として取り出した。ストリップされたモノクロロベンゼンの代わりに乾燥溶媒を補充した後、102ポンド(約46kg)のN-メチル-2-ピロリドンを添加した。反応生成物をメタノール中で沈殿させ、濾過し、得られたフェノール末端ポリイミドを約75℃の真空オープン中で一晩乾燥させた。乾燥ポリイミドをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、固形分18%の溶液を調製した。このポリイミドは次の構造の単位を有して

めに時計皿でそれらの液滴をカバーすることによって評価した。ペーパータオルで溶媒処理された箇所を擦ることによって、これらの試料が溶媒によって攻撃されたかどうかを定期的に調べた。溶媒と接触させてから10分後に、N-メチル-2-ピロリドンに対する耐溶剤性が全くないことを示すポリイミドの完全な溶解が生じた。

上記の耐溶剤性試験を、0.018g(1.44 phr)の「Quatrex 2010」(178のエポキシ当量及び25℃で35,000csの粘度を有する、ミシガン州、ミッドランドのダウ・ケミカル社から入手したエポキシノボラック樹脂)を加えたこと以外は同じポリイミド(固形分18%の溶液)で繰り返した。上記のように被膜を流延形成し、乾燥させた。上記のように耐溶剤性を評価した場合、これらの被膜の外観はくすんだけれども、被膜は3時間後もなお完全なままであった。このことは耐溶剤性がある証と解される。

## 実施例2

## シロキサン含有フェノール末端

## ポリイミドの製造

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器、2本の蒸留カラム、<sup>カバ</sup>ディーン-スターク水分トラップ及び加熱マントルを装備した3リットル丸底フラスコに、次の成分を装填した。

モノクロロベンゼン 101.7g、

2, 2'-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 11.55g (0.028モル) + モノクロロベンゼン 50g、

ビス(m-アミノフェノキシブチル)ヘキサデカメチルオクタシロキサン 46.87g (0.053モル) + モノクロロベンゼン 100g、及び p-アミノフェノール 0.267g + モノクロロベンゼン 10g。

溶液が得られるまでこの混合物を攪拌した。次に、11.55g (又は41.62g) の4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物と100gのモノ

ことが示された。

約8 phrの「Quatrex 2010」を加えた同様な組合ポリマーは同一の試験において18時間の耐溶剤性を示した。これも、被膜の表面はくすんでいた。

## 実施例3

## ポリシロキサン含有フェノール末端

## ポリイミドペースト

実施例2で製造したポリイミドのジグリム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)ペースト(35% w/v)をガラス板に流延し、180℃<sup>2分</sup>で200℃でそれぞれ乾燥して1ミル(0.0254mm)の厚さの被膜とした。約0.4%、1.0%、2.0%、及び4.0%のQuatrex 2010を含む別のペースト試料も流延し、上記のように1ミルの厚さの被膜とした。

代表的な市販のペーストは少量の「Cab-O-Sil PTG」のようなシリカ系充填剤及びペイント添加用表面活性剤「ダウ・コーニング DB-100」のような表面活性剤を含んでいる。

モノクロロベンゼン及び10gのモノクロロベンゼン中0.2gのp-トルエンスルホン酸を加えた。

この反応混合物を還流下に1~2時間加熱した。その間に、21.4gの蒸留物が留出した。還流を12時間続行した。混合物を攪拌しながら室温まで冷却させた。次に、308gのN-メチルピロリドン

を攪拌しながら加えた。500mlの反応混合物を3500mlの急激に攪拌したメタノール中に室温で加えることによって、ポリマー、即ち、シロキサン含有フェノール末端ポリイミドを沈殿させた。沈殿したポリイミドを沈降させ、上澄液をサイフォンで吸い出した。ポリイミドをブフナー漏斗を用いて目の荒い濾紙で濾過し、1000mlのメタノールで洗浄し、次に約10分間吸引乾燥させた。ポリイミドを一晩風乾してから、16~24時間70℃でオープン乾燥させた。

上記のようにして得た縮合ポリマーの被膜を実施例1におけると同様に流延形成及び試験した。これらの被膜は10分間で溶解し、N-メチル-2-ピロリドンに対する耐溶剤性がほとんどない。

実施例1におけるように被膜試料の上に「フレオン TMC」(フレオン112と塩化メチレンとの1:1混合物)の液滴を滴下することによって、流延形成被膜の耐溶剤性をまず調べた。

より苛酷な耐溶剤性試験を以下に説明する。

2枚のスコッチテープを縁と同一平面をなす0.5x1.5インチ(1.27x3.81cm)のセラミック試験片の両側に貼った。このテープ片は約3ミル(0.0762mm)の厚さであった。上記のペーストの1滴をセラミック試験片の<sup>剥</sup>剥き(テープを貼られていない)部分に滴下し、1ミルの厚さにドロウダウンした。中心部をレイザーエッジング(razor edging)した後、テープを除去し、試験片をまず120℃で1時間、次に180℃で3時間乾燥させた。試験片を直ぐに沸騰フレオン TMC蒸気中に8分間さらし、次に、沸騰フレオン TMC中に10分間浸漬し、最後に再度沸騰フレオン TMC蒸気中に8分間さらした。「耐溶剤性」があると分類された試験片はこの処理によって何等劣化を示さなかった。

耐フラックス性試験はフレオン THCにさらす段階までは耐溶剤性試験と同じである。この段階で、非活性フラックス、即ち、アビエチン酸イソプロパノール溶液（「Alpha 4308」としてニュージャージー州、ジャージー・シティーのアルファ・メタルス社から市販されている）を乾燥ペースト上に塗布した。次に、これらの試験片を、1番目が180℃で2番目が260℃である2高温帯を通過する「ブラウン・ベルト式半田リフロー装置（Brown Belt Solder Reflow Unit）」のコンベヤーラインに通した。この処理はフラックスを流動させて、半田付け操作におけるフラックスのリフローを模擬試験するものである。この時点において、試験片を上記耐溶剤性試験におけると同様に処理し、引き続きフレオン THCにさらした。放膜がフレオン THCによって試験片から溶解される場合、耐フラックス性が乏しいことを表わす。

表1に示した評価データは、エポキシ樹脂を含まない試料が耐溶剤及びフラックス性試験に合格しないことを示している。0.4%のエポキシ樹脂

脂を含む試料は耐溶剤性ではあるが耐フラックス性ではない。

1~4%のエポキシ樹脂を含む試料は180℃又は200℃で3時間乾燥した後耐溶剤性及び耐フラックス性の両方に優れていた。

表 1

ペースト100gの ポリイミド当りの エポキシ樹脂%	180℃で 乾燥させた 試料の両面		200℃で 乾燥させた 試料の両面	
	フレオン THC性	耐フラックス性	フレオン THC性	耐フラックス性
0	なし	なし	あり	なし
0.4	あり	なし	あり	なし
1.0	あり	あり(a)	あり	あり(b)
2.0	あり	あり(b)	あり	あり(c)
4.0	あり	あり(c)	あり	あり(c)

(a) かなり変色

(b) 局かに変色

(c) ほとんど変色なし

## 実施例4

## 2, 2-ビス[4-(p-アミノ

## フェノキシ)フェニル]プロパンの製造

本発明のポリイミドを合成するのに使用した他の好ましいジアミンは2, 2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンである。この化合物は次のように製造することができる。攪拌機、窒素導入管、還流冷却器、加熱マントル及びディーンスターク水分トラップを装備した2ℓの3口丸底フラスコ中に、窒素雰囲気下次の混合物を装填する。

ビスフェノールA	221.4g
[2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン]	
5% NaOH水溶液	155.2g
トルエン	500ml
ジメチルスルホキシド	500ml

この混合物を還流温度に加熱し、水を水分トラップ中に共沸物として取り出す。約6時間後、ビスフェノールAのナトリウム塩が溶液から品出し始める。

反応温度を約70℃に下げ、306gのp-クロロニトロベンゼンをフラスコ中に添加し、反応温度を70℃に一晩保持する。反応混合物を冷却し、濾過し、かつ減圧下にトルエンをストリッピングする。2, 2-ビス[4-(p-ニトロフェノキシ)フェニル]プロパンの黄色固体が沈殿する。この沈殿を濾過によって単離する。50gの沈殿をジメチルホルムアミドに溶解し、それに5gのラネーニッケルを加える。この混合物をパール(Paar)水添用高压容器中で50psig及び80℃において水素化する。水素の吸収が終わったら、容器中の反応物を濾過し、大量の水にゆっくり注入する。生成物、即ち、2, 2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンをトルエン-ヘキサンから品出することができる。

本発明のポリイミドを製造するのに使用することができる他の有機ジアミンには次の化合物がある。

m-フェニレンジアミン、  
p-フェニレンジアミン、

4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、  
 ベンジジン、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、  
 1, 5-ジアミノナフタレン、  
 m-キシレンジアミン、  
 p-キシレンジアミン、及び  
 それらの混合物。

本発明に有用なポリイミドを製造するために役立つシロキサン含有ジアミンの例としては、次の化合物がある。

ビス(ア-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、  
 ビス(p-アミノフェニルチオブチル)テトラメチルジシロキサン、  
 ビス(m-アミノフェノキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、  
 ビス(p-アミノフェノキシブチル)テトラメチル

加熱する。

反応の過程で、ガスクロマトグラフィによって試料を試験する。反応混合物を濾過し、溶媒を減圧蒸留によって除去する。生成物を0.1~0.5mmにおいて310℃~315℃の留分として回収する。生成物の化学構造を赤外分光法によって同定する。

本発明をある程度特定して説明してきたけれど、それらは、本発明を単に例として説明したに過ぎず、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく多くの変更が成されることが理解される。

ルジシロキサン、

ビス(p-アミノフェニルスルホキシブチル)テトラメチルジシロキサン、

ビス(p-アミノフェニルカルバモイルプロピル)テトラメチルジシロキサン、及び  
 それらの混合物。

#### 実施例5

##### ビス(p-アミノフェニルチオブチル)

テトラメチルジシロキサンの製造  
 シロキサンを代りた合成式を以下に示す。  
 ガラス製反応装置に、43.28部の50%

NaOH水溶液、112部のジメチルスルホキシド(DMSO)、120部のトルエン及び68.75部のp-アミノチオフェノールを装填する。この混合物を窒素雰囲気中で急激に攪拌しながら沸騰するまで加熱する。水を共沸蒸留によって除去する。約7~8時間攪拌しながら、反応物の温度を110℃から約122℃に上昇させる。反応混合物を約80℃に冷却し、86.6部のビス(クロロブチル)テトラメチルジシロキサンをこの反応混合物に滴下する。反応混合物をさらに16時間

#### 手続補正書(方式)

昭和63年10月28日

特許庁長官 殿

#### 1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第 236681号

#### 2. 発明の名称

ポリイミド系保護塗料

#### 3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所 アメリカ合衆国、ニュージャージー、ウッドブリッジ、  
 ワン・ウッドブリッジ・センター(當地その地表示なし)

名称 エム・アンド・ティ・ケミカルズ・インコーポレイテッド

#### 4. 代理人

〒105 住所 東京都港区西新橋1丁目1番15号  
 物産ビル別館 電話(591)0261

(6645) 氏名 八 木 田 茂

#### 5. 補正の対象

明細書全文

#### 6. 補正の内容

明細書全文を別紙の通り補正します。



## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリイミド系保護塗料

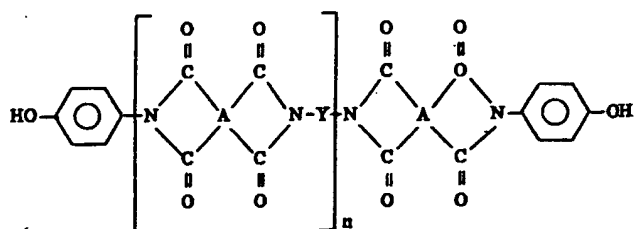
## 2. 特許請求の範囲

1. フェノールを末端基とするポリイミドと1分子当たり少なくとも2個の1,2-エポキシ基を有する架橋量のエポキシ樹脂とのブレンドからなることを特徴とする塗料。

2. ポリイミドが極性溶媒溶液として存在する請求項1記載の塗料。

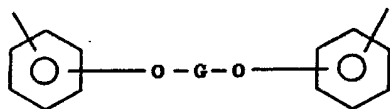
3. ポリイミドが溶融物として存在する請求項1記載の塗料。

4. ポリイミドが式

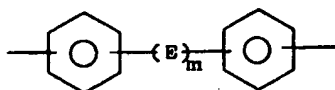


によつて表わされる芳香族ジエーテル二無水物の4価残基であり、Yは

(a) 式



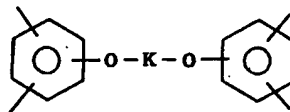
(式中、Gは式



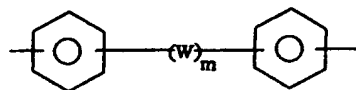
(式中、Eは-S-、-SO<sub>2</sub>-、1~8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖アルケニル基又はアルケニレン基あるいは-(R)C(L)-、但し、R、L及びmは上記に定義した通り、である)の置換又は未置換基である)によつて表わされる芳香族ジエーテルジアミンの2価残基、及び

(b) 式

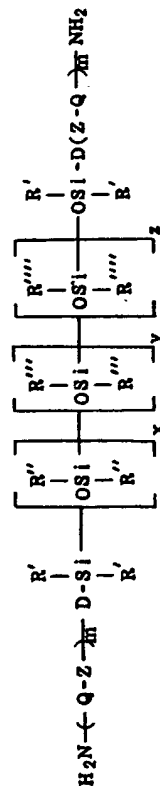
(式中、nは0~約200の値を有する整数であり、Aは式



(式中、Kは式



(式中、Wは-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、1~8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖アルケニル基又はアルケニレン基あるいは-(R)C(L)-、但し、RおよびLは同一でも異なつてもよい1~8個の炭素原子を有する低級アルキル基、低級アルケニル基又は6~24個の炭素原子を有する置換もしくは未置換アリール基、であり、及びmは0又は1である)の置換又は未置換基である)



(式中、Qはアリーレン基であり、Zは2価の酸素原子、硫黄原子、スルホン基、スルホキシド基、カルボン酸エステル基又はアミド基であり、Dはヒドロカルビレン基であり、R'、R''、R'''及びR''''は同一でも異なつてもよい1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、並びにx、y及びzは0～100の値を有する整数である)によつて表わされるジアミノポリシロキサン(2価残基、のいずれか一方の基又はそれらの混成基である)によつて表わされる請求項1記載の塗料。

5. Yが(a)及び(b)の混成基である請求項4記載の塗料。

6. (a)対(b)のモル比が約10:90～90:10である請求項5記載の塗料。

7. 芳香族ジエーテル二無水物がビス〔p-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕スルフィド二無水物である請求項4記載の塗料。

8. 芳香族ジアミンが4,4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホンである請求項4記載の塗料。

15記載の塗料。

17. エポキシ樹脂の架橋量がポリイミド100重量部当たり約1～約25部である請求項1記載の塗料。

18. エポキシ樹脂の架橋量がポリイミド100重量部当たり約1～約10部である請求項1記載の塗料。

19. エポキシ樹脂がグリシジルアミンである請求項1記載の塗料。

20. エポキシ樹脂がエポキシ化ノボラック樹脂である請求項1記載の塗料。

21. エポキシ樹脂が多価フェノールのポリグリシジルエーテルである請求項1記載の塗料。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の分野

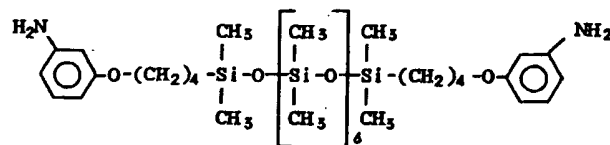
本発明は、ポリイミド系保護塗料、特に、優れた耐溶剤性及び耐半田フラックス性を示すポリイミド系不動態化塗料に関する。

#### 発明の背景

適切に調製した場合、シロキサン改質ポリイミ

9. 芳香族ジアミンが約25～50モル%の2,2-ビス〔4-(p-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン及び約50～75モル%のジアミノポリシロキサンの混合物である請求項5記載の塗料。

10. ジアミノポリシロキサンが次の構造



を有する請求項9記載の塗料。

11. nが10～100である請求項4記載の塗料。

12. mが1である請求項4記載の塗料。

13. Wが-S-である請求項4記載の塗料。

14. Eが-SO<sub>2</sub>-である請求項4記載の塗料。

15. Eが-(R)C(L)-である請求項5記載の塗料。

16. R及びLがそれぞれメチル基である請求項

Dの熱可塑性組成物が優れた電気特性を有することが示された。しかしながら、これらの従来技術の組成物は印刷回路板及び半導体デバイス用の不動態化塗料に要求される適切な耐溶剤性及び耐半田フラックス性を有さない。

全体としては、芳香族ポリイミドは一般に非加工性である。多くのものは不溶性かつ不融性である。その様な化合物で電気機器を被覆するためには、これらの物質を可溶化又は熔融することができねばならない。従つて、大抵のポリイミドは可溶性であるポリアミド酸(ポリイミドの先駆物質)として取り扱っている。可溶性ポリアミド酸を不溶性ポリイミドにするためには、それらを数時間高温(例えば、250℃～400℃)処理することが必要である。

この処理によつて、アミド酸形が水の離脱を伴う閉環によつてイミド形に転化される。アミド酸が長い時間高温にさらされることに加えて半導体デバイスの表面で水が生成されることは、電気機器を損傷することになるので、望ましくない。

ある種のポリイミドは、除去することが全く困難であるか又は有毒であるN-メチルピロリドン又は他の高極性溶媒に溶解する。

ポリイミドをシロキサン成分で改質することによつて、モノグリタイム(エチレングリコールのジメチルエーテル)、ジグリタイム(ジエチレングリコールのジメチルエーテル)、トルエン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン及びある種の塩素化溶媒のような種々の溶媒に溶けるポリマーを生じるので、この問題が解決される。特定の電気基体上に不動態化塗料として固体状のシロキサン改質ポリイミドを残留させるために、溶媒の除去が穏やかな条件で容易に実施される。しかしながら、高温で加熱する問題を解決するに際し、別の問題が生じる。このようにして付着された被膜はそれらを付着させるのに使用した溶媒によつて攻撃されやすい。都合の悪いことに、これらの溶媒は、種々のリード線をチップ、回路トレース(trace)等に半田した後半田フラックスを除去するために使用するものと同じ溶媒である。

い被膜の回路を有する印刷回路を有するセラミック基体上に不動態化塗料(又は絶縁封入剤)をスクリーン印刷することから成る。前者の基体の場合、コンデンサー及び抵抗体が回路トレースと共に被覆される。後者の基体の場合、回路トレースだけを絶縁塗料で被覆して、チップ、抵抗体、コンデンサー及び結合すべき他の部品用の空間を残してスクリーン印刷処理を行う。次に、半田を電気接続すべき箇所に置く。半田フラックスが冷半田のコアとして存在している。次に、得られた組立体を、半田が流出するまで加熱し、それから冷却する。この工程の間、半田フラックスは基体のあらゆる箇所に流れ、不動態化被膜を攻撃するかもしれない。フラックスは代表的には低活性又は非活性アビエチン酸ロジンである。望ましい不動態化被膜はその様な攻撃に耐える。被膜がフラックスによつて浸透されると、導電性及び/又は腐蝕性残留物が回路板上に残される危険性がある。粘着であるこれらの残留物は埃及び他の汚染物を吸引する部位としても作用する。

このフラックス除去の問題は、集積回路及びチップ-オン-ボード(chip-on-board)組立体の電線を結合する必要性によつてさらに強められる。これらの電線結合操作に使用されるフラックスは通常有機組成物である。回路板上に残っているフラックス分が、短絡させるか又は半導体及び他の電気機器の回路トレース、コンデンサー、抵抗体及び同様な部品の意図する電気特性を変更する汚染物を形成するので、半田付け工程に引き続いてそれを除去することが必要である。フラックスの除去は、それらの機器を立て向き姿勢で保持しながらフレオン-塩化メチレン混合物の飽和蒸気又は蒸気と接触させ、引き続きこの沸騰混合物に浸漬し、最後に再度混合物蒸気に当てることによつて実施される。許容しうる不動態化塗料はフラックス除去溶媒に不溶である被膜を与えるものでなければならない。

不動態化塗料の第二の基準は印刷回路又は半導体デバイスを製造する初期の段階で出てくる。一般に使用される製造法の最初の工程は厚い又は薄

それらの被膜がフレオン-塩化メチレン溶媒に溶けないので、ガラス塗料が不動態化塗料として利用された。しかしながら、これらを利用するには、ガラス先駆物、即ち、液体溶媒バインダーとセラミック粒子とのスクリーン印刷可能なペーストを硬化するために200~400°Cの温度に組立体をさらす必要がある。このような高温において、溶媒は燃焼し、セラミック粒子は融解してガラスとなる。都合の悪いことに、セラミック粒子を融解するのに必要な温度において、薄膜コンデンサー、抵抗体及び導電性トレースが損傷される危険性がある。この損傷はこれらの部品の酸化又は抵抗値変化に関する高温の有害作用による。例えば、酸化タンタルは非常に高い抵抗を有する酸化タンタルに酸化される。高温は抵抗体に使用される金属の冶金特性に影響を及ぼし、相変化及び結果的には抵抗値変化を生じさせる。抵抗体の電気値はこれらの条件で非常にしばしば変化させられる。しかるに、これらの電気値をレーザービームで処理することによつて矯正して、トリミング



によつてそれらの元の配置に戻さなければならない。この処理によつて、使用中に金属抵抗体を酸化状態に暴露する線状の開口がガラス被膜に開けられる。さらに、抵抗体の値変化がなお生じるので、ガラス塗料を使用することはできない。

室温加湿性 (RTV) シリコーンゴムがガラス塗料の代わりに使用された。これらのゴムは幾つかの理由で満足できない。まず第一に、これらのゴムはスクリーン印刷することができず、別々に封入するためにジグ中で各ハイブリッド回路を処理する必要がある。第二に、RTVシリコーンゴムはフラックス除去溶媒に対する耐性がまったく無い。

シリコーンゲルは不動態化塗料として同様に不十分である。

エポキシ樹脂はスクリーン印刷することができるが、それらの温度-湿度バイアス (THB) 性能が不十分である。アール・ジー・マンク (R.G. Mancke) はアイイーイーイー・トランス・オン・コンポネンツ・ハイブリッツ・アンド・マニユ

ファクチャリング・テクノロジー (IEEE Trans. on Components, Hybrids and Manufacturing Technology)、CHMT-4巻、4号(1981年12月)にTHB試験を開示している。半導体組立体に対するこの試験は85°Cの温度及び85%の相対湿度で1000時間に亘つて3ミルの2導体トレース間のギャップに係わる電流洩れを測定する。チップ及び他の部品は許容しうるために10ナノアンペア以下のTHBを示さなければならない。

エポキシ樹脂も硬化中に流出して、接合パッドの汚染を生じる。硬化したエポキシ樹脂はパッドを閉塞し、リード線の半田付け又は熱圧着に支障をきたし、また実際にそれを妨げる。

エポキシ樹脂には、アミン、酸、三弗化硼素等のような硬化用触媒及びそれらの合成に使用されるハロゲン含有エビハロヒドリンによつて腐蝕の問題も生起する。このために、窒化ケイ素又は他の腐蝕防止物質を使用して電気回路を保護することが必要である。

耐溶剤性及び耐半田フラックス性であるのに加

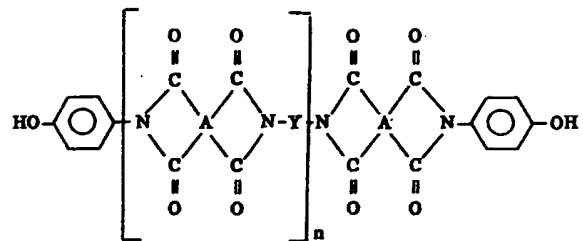
えて、不動態化又は封入組成物は次の特性を有しているべきである。

- (1) 室温安定性又は可使用期間の保存性が良いこと。
- (2) スクリーン印刷が可能であること。
- (3) 一液組成物として包装することができること。
- (4) 比較的低い温度、即ち、約180°C以下で加工できること。

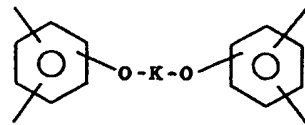
#### 発明の概要

上述の特性を有する可溶性又は可融性、熱架橋性及び貯蔵安定性の塗料はフェノールを末端基とするポリイミドと1分子当たり少なくとも2個の1,2-エポキシ基を有する架橋量のエポキシ樹脂とのブレンドによつて提供される。

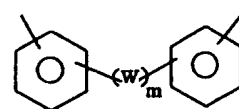
本発明のフェノールを末端基とするポリイミドは酸二無水物、有機ジアミン及びp-アミノフェノールを縮重合することによつて製造される。理論量において、それらの反応混合物は一般式



[式中、nは0～約200の値を有する整数であり、Aは式



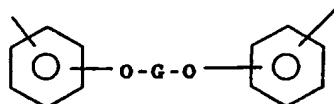
(式中、Kは式



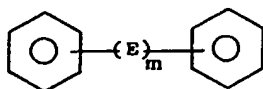
(式中、Wは-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、1～8

個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖アルキレン基又はアルケニレン基あるいは $-(R)C(L)-$ 、但し、 $R$ および $L$ は同一でも異なつてもよい1~8個の炭素原子を有する低級アルキル基又は低級アルケニル基又は6~24個の炭素原子を有するアリール基、であり、 $m$ は0又は1である)の置換又は未置換基である)によつて表わされる芳香族ジエーテル二無水物の4価残基であり、 $Y$ は

6)式



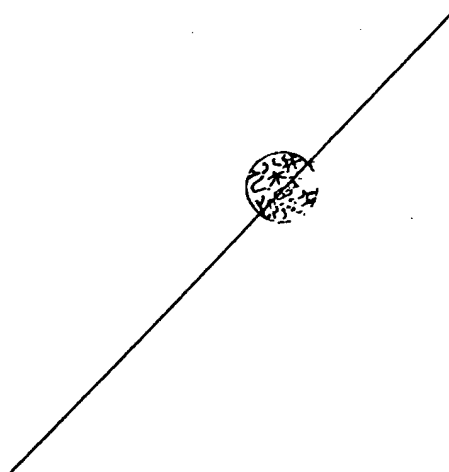
(式中、 $G$ は式



(式中、 $E$ は $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、1~8個の炭素

原子を有する直鎖もしくは分岐鎖アルケニル基又はアルケニレン基あるいは $-(R)C(L)-$ 、但し、 $R$ 、 $L$ 及び $m$ は上記に定義した通り、である)の置換又は未置換基である)によつて表わされる芳香族ジエーテルジアミンの2価残基、及び

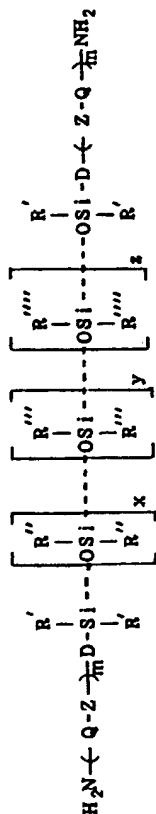
6)式



(式中、 $Q$ はアリーレン基であり、 $Z$ は2価の酸素原子、硫黄原子、スルホン基、スルホキシド基、カルボン酸エステル基又はアミド基であり、 $D$ はヒドロカルビレン基であり、 $R'$ 、 $R''$ 、 $R'''$ 及び $R''''$ は同一でも異なつてもよい1~8個の炭素原子を有するアルキル基であり、並びに $x$ 、 $y$ 及び $z$ は0~100の値を有する整数である)によつて表わされるジアミノポリシロキサン2価残基、のいずれか一方の基又はそれらの混成基である)によつて表わされる化合物をもたらす。

好ましい化合物は、 $W$ が $S$ であり、かつ $E$ が $-SO_2-$ か又は $-(メチル)C(メチル)-$ であるものである。 $E$ がシロキサン含有ポリイミド中で $-(メチル)C(メチル)-$ であり、かつ $E$ がシロキサン非含有ポリイミド中で $-SO_2-$ であるのが特に好ましい。

p-アミノフェノールはフェノール末端を形成するために存在するのみならず、連鎖停止剤としても作用する。シロキサン改質ポリイミドに関し、分子量の範囲は約5,000~約150,000であつてよ



く、さらに約 10,000 ～約 100,000 の範囲であるのが好ましい。極性溶媒に溶解する限り、同様な分子量のフェノール末端を有するシロキサン非含有ポリイミドも使用することができる。ULTIM ポリイミド(ゼネラル・エレクトリック社製)、XU-218 ポリイミド(チバ・ガイヤー社製)及びPI 2080(アップジョン社製)のようなフェノール系末端形成剤で改質したある種のポリイミドが適している。しかしながら、上述したように、これらの物質は除去することが困難である極性溶媒にしか溶解しないので、シロキサン含有ポリイミドと同様な利点はもっていない。この分子量範囲で得られたポリイミドはエポキシ樹脂と組合せた溶液として適当な印刷回路又は他の基体に塗布することができる。このために、極性溶媒を使用する。適切な極性溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホン、

す。

本発明に有用なアミノシロキサンの製造法は従来技術によつて知られている。例えば、参照として本明細書に組入れた英国特許第 1,062,418 号及び米国特許第 4,395,527 号において、フェノール又はナフトールのナトリウム塩とガンマー-ヘロアルキルシランとの反応が開示されている。式



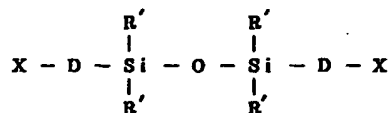
(式中、F'はH又はハロゲンであり、Mはアルカリ又はアルカリ土類金属であり、かつQ及びZは上記定義の通りである)の化合物を、例えば、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチル尿素、N-メチル-2-ピロリドン又はヘキサメチルホスホルアミドのような双極性非プロトン性溶媒の存在下に周囲温度及び圧力で式

フェノール及びジメチルテトラメチレンスルホンがある。

不溶性であるが可融性であるそれらのポリイミドを溶融物として基体に塗布することができる。この場合、ポリイミドを約 175°C の最高温度にまず加熱し、次にエポキシ樹脂をそれにブレンドする。エポキシ樹脂の早期架橋又は硬化を防止するために、迅速にブレンドし、次に混合物を素早く冷却せねばならない。

ポリイミド-エポキシ樹脂ブレンドを、押出、真空成形、トランスフアー成形、噴霧、スピンニング、浸漬被覆、流動床被覆等によつて半導体デバイスのセラミック基体のような選択された基体上に被覆することができる。

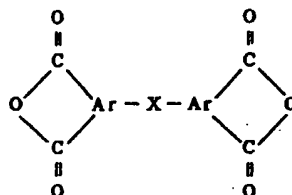
シロキサン含有ポリイミドはビス-アミノアルキルシロキサンを用いて製造された。これらのポリイミドは米国特許第 3,740,305 号及び第 4,030,948 号に開示されている。半導体及び他の電気機器の保護塗料として有用であるけれども、これらのポリイミドは耐溶剤性に欠ける欠点を示



(式中、Xはハロゲンであり、かつR'及びDは上記定義の通りである)のビス(ヘロヒドロカルビル)ジシロキサンと反応させた場合に、少なくとも 85% の収率を得ることができる。

好ましいシロキサン改質ポリイミドは、

(1) 一般式



(式中、Xは>CO、-O-、-S-及び-SO<sub>2</sub>-の少なくとも1種又は原子価結合であり、かつArは6～約10個の炭素原子を有するアリーレン基である)で表わされる酸二無水物、

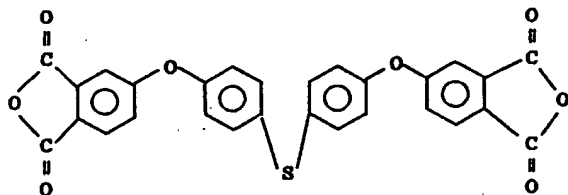
(II) 2つのエーテル結合と異種原子が硫黄又は酸素であるアリーール-複素アリーール架橋基又はビスフェノールA残基からなる架橋基とを有する芳香族エーテルジアミン、

(III) シロキサン改質芳香族エーテルジアミン、及び

(IV) アミノ基及び水酸基で置換されたアレーンを縮重合することによつて合成することができる。

酸無水物対全アミン(ジアミン+アミノフェノール)の当量比は約1:1である。

具体的には、上述の反応物質の好ましい例は、  
(I) 4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物



(IV) p-アミノフェノール

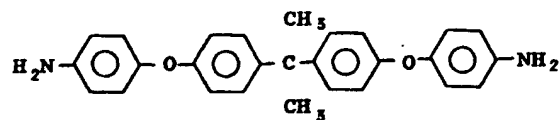


である。

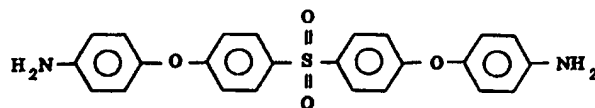
芳香族ジアミンの混合物を本発明のポリイミドを合成するために使用することができる。例えば、約25~50モル%の2, 2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン及び50~75モル%のジアミノポリシロキサンを使用するのが好ましい。約5モル%の前者及び約65モル%の後者を使用するのがなおさらに好ましい。好ましいジアミノポリシロキサンはビス(m-アミノフェノキシ)ヘキサデカメチルオクタシロキサンである。

これらの高分子の正確な分子構成は確かめられていないが、構造II及びIIIのラジカル残基が主鎖構造中にIと共にでたために配位されているか又はそれらがI及びIIの群又はブロック並びにI及

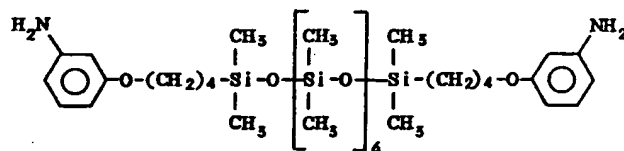
(II) 2, 2-ビス[4-p-アミノフェノキシ]フェニル]プロパン



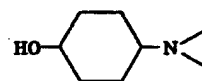
及び2, 2-ビス[4-p-アミノフェノキシ]フェニル]スルホン



(III) ビス(m-アミノフェノキシ)ヘキサデカメチルオクタシロキサン



びIIIの群として存在していると考えられる。これらの各成分は、それぞれ構造I、II及びIIIの酸無水物とアミノ基との反応によつてイミド結合が形成された後に残された残基である。末端基は



(但し、Nはp-アミノフェノールと連鎖停止用の酸無水物基との反応から生じるイミド結合の一部を構成している)である。

本発明の代表的なエポキシ樹脂は多価フェノールのポリグリシジルエーテル及び1分子当たり最低2個、適切には3個以上のエポキシ基、即ち、  
 $\text{CH}_2 - \text{CH} -$  を有する他のエポキシ樹脂であり、

飽和又は不飽和脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式化合物であつてよく、かつ、例えば、水酸基、ハロゲン原子、エーテルラジカル等で置換されていてもよい。ポリグリシジルエーテルを製造する

のに通した二核及び多核フェノールの中には、米国特許第 2,506,486 号にベンダー (Bender) 等によつて記載されたビスフェノール及び 1 分子当り平均 3 ~ 20 個又はそれ以上のフェニルオール基を有するフェノールと飽和又は不飽和アルデヒドとのノボラック縮合物〔ニューヨークのインターサイエンス出版社によつて 1974 年に出版された「フェノプラスト (Phenoplasts)」と題された著者ティ・エス・カースウエル (T.S. Carswell) の書籍を参照のこと〕のようなポリフェノールがある。フェノールとアクロレインのような不飽和アルデヒドとから得られる適切なポリフェノールの例はエージー・ファーンハム (A. G. Farnham) の米国特許第 2,801,989 号及び第 2,885,385 号に記載されたトリフェニルオール、ペンタフェニルオール及びヘプタフェニルオールである。

一般に、これらの多価フェノールのポリグリシジルエーテルは、エピハロヒドリンを塩基性条件で多価フェノールと反応させることによつて製造

キシヘキササン及び 3 - クロロ - 1, 2 - エポキシオクタンが好ましい。

ビス (2, 3 - エポキシシクロペンチル) エーテル、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキサノールカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキシド及びジシクロペンタジエンジオキシドのような他のポリエポキシドも使用することができる。

本発明で使用することができる他のエポキシ樹脂はエポキシ化ノボラック樹脂である。ノボラック樹脂はフェノールをアルデヒドと縮合させることによつて、さらに一般的には 2 又は 3 個の反応性芳香族環水素部位を有するフェノール化合物をフェノール - アルデヒド縮合を行うことができるアルデヒド又はアルデヒド遊離化合物と反応させることによつて製造される。

フェノール化合物の例としては、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルメトキシフェノール、

される。多価フェノールはレゾルシノール、カテコール、メチルレゾルシノール又はハイドロキノンのような単核でも、また二核あるいはそれ以上の多核であつてもよい。

多価多核フェノールはアルキリデン、アルキレン、エーテル、ケトン、スルホンのような基によつて結合された 2 個以上のフェノールからなり得る。結合基としては、例えば、さらに次の化合物がある。ビス (p - ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (p - ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス (p - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (p - ヒドロキシフェニル) ジメチルメタン、ビス (p - ヒドロキシフェニル) ベンゾフェノン、1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、ビス (p - ヒドロキシフェニル) スルホン、トリスフェノール又はテトラフェノール。

上記多価フェノールと反応させるためのエピハロヒドリンとしては、エピクロロヒドリン、グリセリンジクロロヒドリン、3 - クロロ - 1, 2 - エポキシブタン、3 - ブロモ - 1, 2 - エポ

クロフェノール、レゾルシノール、ハイドロキノロン、ナフトール、2, 2 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) プロパン等がある。アルデヒドの例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、フルフラール等がある。アルデヒド遊離化合物の例としては、例えば、パラホルムアルデヒド、ホルマリン及び 1, 3, 5 - トリオキサンがある。ヘキサメチレンテトラミンのようなメチレン基発生剤と同様に、アセトンのようなケトンもフェノール化合物と縮合させることができる。

縮合反応はフェノール 7 モル当り 6 モル以下のアルデヒドを用いて酸性触媒の存在下に行なわれる。このようにして製造されたノボラック樹脂は永久に可融性及び可溶性である。縮合反応が終了したら、所望により、水及び他の揮発物を蒸留により除去し、触媒を中和する。

代表的な合成法において、ノボラック樹脂は 1 モルのフェノールを 0.8 モルのアルデヒドと共に

酸性条件下に加熱することによつて製造される。反応を行う温度は一般に約25℃～約175℃である。

本発明で使用するエポキシ化ノボラック樹脂は、例えば、エッチ・リー(H. Lee)及びケイ・ネビル(K. Neville)の「エポキシ樹脂(Epoxy Resins)」、マグローヒル社(ニューヨーク)版、195頁に記載されているようなエビハロヒドリンとの反応によつてのような当業界でよく知られた方法によつてノボラック樹脂をエポキシ化することによつて製造することができる。

なおさらに別の種類の有用なエポキシ樹脂はエビハロヒドリンと反応性水素原子を有する化合物との反応から得られる。この種の代表的な化合物としては、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-メチレンビスベンザミンのようなグリシジリアミンがある。当業者に知られた他のエポキシ樹脂も所望によつて使用することができる。

本発明の塗料に使用されるエポキシ樹脂の量は制限されるものではないが、フェノールを末端基

ないことである。架橋操作を誘発するためには、加熱だけで十分である。しかしながら、所望によつて触媒を使用することもできる。けれども、そのためには、潜伏性硬化剤を使用しない限り、二液系を使用する必要がある。触媒を使用する場合、適切な触媒としては、有機酸、有機酸無水物、第三級アミン等がある。

本発明を次の実施例によつてさらに説明する。別に特定しない限り、部及びパーセントは全て重量基準である。

#### 実施例 1

##### フェノールを末端基とするポリイミドの製造

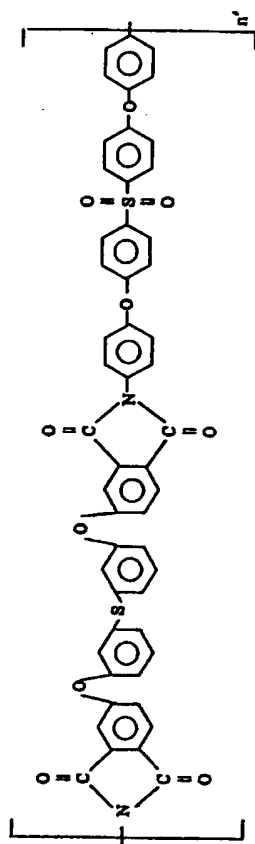
攪拌機、温度記録及び制御手段並びに水分トラップを備えた還流カラムを装備した75ガロン(約284L)の反応容器に、7631gの4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物(構造I)、6047gのビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]

とするポリイミドを架橋及び硬化するのに十分な量であるべきである。フェノールを末端基とするポリイミド100部当たり約1～約25部(phr)のエポキシ樹脂を使用するのが好ましい。より好ましい範囲は約1～約10 phrである。

半導体デバイス、特に一般的には基体上に耐溶剤及び耐フラックス性被膜を付着させるためにこれらの架橋性フェノール末端ポリイミド樹脂を使用するに当り、該樹脂の溶媒又は希釈剤分散液を被覆すべき表面にまず付着させて、基体を被覆し、次にこの基体を被膜が形成されるまで約100℃～約225℃の温度で加熱するのが好ましい。好ましい温度範囲は約150℃～約200℃である。硬化温度が高ければ高いほど、硬化又は被膜形成が早くなるが、加熱時間は制限されない。分散液の付着は、基体が本来それを必要とする場所にスクリーン印刷によつて行うことができる。

本発明の架橋操作には、触媒を要しない。ポリイミドとエポキシ樹脂とを混合して単一包装組成物とすることができるので、このことは思いがけ

スルホン(構造II)、244gのp-アミノフェノール、37.5gのp-トルエンスルホン酸及び262ポンド(約119kg)の溶媒としてのモノクロロベンゼンを装填した。得られた混合物を還流温度で約6時間加熱した。この間に、約40ポンド(約18kg)のモノクロロベンゼンを水分トラップとして使用した分相器中に水との共沸物として取り出した。ストリップされたモノクロロベンゼンの代わりに乾燥溶媒を補充した後、102ポンド(約46kg)のN-メチル-2-ピロリドンを追加した。反応生成物をメタノール中で沈澱させ、濾過し、得られたフェノール末端ポリイミドを75℃の真空オープン中で一晚乾燥させた。乾燥ポリイミドをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、固形分18%の溶液を調製した。このポリイミドは次の構造の単位を有している。



上記の耐溶剤性試験を、0.018 g (1.44 phr) の「Quatrex 2010」(178のエポキシド当量及び25℃で35,000 csの粘度を有する、ミシガン州、ミッドランドのダウ・ケミカル社から入手したエポキシノボラック樹脂)を加えたこと以外は同じポリイミド(固形分18%の溶液)で繰り返した。上記のように被膜を流延形成し、乾燥させた。上記のように耐溶剤性を評価した場合、これらの被膜の外観はくすんだけれども、被膜は3時間後もなお完全なままであった。このことは耐溶剤性がある証拠と解される。

#### 実施例 2

##### シロキサン含有フェノール末端ポリイミドの製造

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器、2本の蒸留カラム、改良ダイーン-スターク水分トラップ及び加熱用マントルを装備した3L丸底フラスコに、次の成分を装填した。

モノクロロベンゼン 1017.6 g、

但し、 $n'$ は1~約10の値を有する整数である。末端基はp-アミノフェノールとp-ヒドロキシフェニルイミド基を生じる末端酸無水物基との縮合によつて与えられる。

固形分18%のN-メチル-2-ピロリドン溶液をドクターブレードで10ミル(0.254 mm)の厚さに湿式引落し(wet drawdown)することによつてこのポリイミドの被膜を6×6×0.25インチ(約15×15×0.6 cm)のガラス板上に流延形成した。得られた被膜を125℃で一晩乾燥させた。これらの被膜の耐溶剤性を、各ガラス板の異なる箇所にN-メチル-2-ピロリドンを用いて1滴ずつ滴下し、溶媒の蒸発を防ぐために時計皿でそれらの液滴をカバーすることによつて評価した。ペーパータオルで溶媒処理された箇所を拭ることによつて、これらの試料が溶媒によつて攻撃されたかどうかを定期的に調べた。溶媒と接触させてから10分後に、N-メチル-2-ピロリドンに対する耐溶剤性が全くないことを示すポリイミドの完全な溶解が生じた。

2,2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 11.55 g (0.28 モル) + モノクロロベンゼン 50 g、

ビス(m-アミノフェノキシ)ヘキサデカメチルオクタシロキサン 46.87 g (0.053 モル) + モノクロロベンゼン 100 g、及び

p-アミノフェノール 0.267 g + モノクロロベンゼン 10 g。

溶液が得られるまでこの混合物を攪拌した。次に、11.55 g (又は41.62 g)の4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物と100 gのモノクロロベンゼン及び10 gのモノクロロベンゼン中0.2 gのp-トルエンスルホン酸を加えた。

この反応混合物を還流下に1~2時間加熱した。その間に、214.6 gの蒸留物が留出した。還流を12時間続行した。混合物を攪拌しながら室温まで冷却させた。次に、308 gのN-メチルピロリドンを攪拌しながら加えた。500 mlの反応混合物を3500 mlの急激に攪拌したメタノール中に

室温で加えることによつて、ポリマー、即ち、シロキサン含有フェノール末端ポリイミドを沈澱させた。沈澱したポリイミドを沈降させ、上澄液をサイフォンで吸い出した。ポリイミドを2500 mlの新たなメタノールに再び懸濁させ、15～20分間激しく攪拌した。ポリイミドを再び沈降させ、上澄液をサイフォンで吸い出した。ポリイミドをフナー漏斗を用いて目の荒い濾紙で濾過し、1000 mlのメタノールで洗浄し、次に約10分間吸引乾燥させた。ポリイミドを一晩風乾してから、16～24時間70°Cでオープン乾燥させた。

上記のようにして得た縮合ポリマーの被膜を実施例1におけると同様に流延形成及び試験した。これらの被膜は10分間で溶解し、N-メチル-2-ピロリドンに対する耐溶剤性がほとんどないことが示された。

約8 phrの「Quatrex 2010」を加えた同様な縮合ポリマーは同一の試験において18時間の耐溶剤性を示した。これも、被膜の表面はくすんでいた。

より苛酷な耐溶剤性試験を以下に説明する。

2枚のスコッチテープを銀と同一平面をなす0.5×1.5インチ(1.27×3.81cm)のセラミック試験片の両側に貼った。このテープ片は約3ミル(0.0762mm)の厚さであつた。上記のペーストの1滴をセラミック試験片の剥き出し(テープを貼られていない)部分に滴下し、1ミルの厚さにドロウダウンした。中心部をレイザーエッジング(razor edging)した後、テープを除去し、試験片をまず120°Cで1時間、次に180°Cで3時間乾燥させた。試験片を直ぐに沸騰フレオンTMC蒸気に8分間さらし、次に、沸騰フレオンTMC中に10分間浸漬し、最後に再度沸騰フレオンTMC蒸気に8分間さらした。「耐溶剤性」があると分類された試験片はこの処理によつて何等劣化を示さなかつた。

耐フラックス性試験はフレオンTMCにさらす段階までは耐溶剤性試験と同じである。この段階で、非活性フラックス、即ち、アビエチン酸イソプロパノール溶液(「Alpha 4308」としてニュージ

### 実施例3

#### ポリシロキサン含有フェノール末端 ポリイミドペースト

実施例2で製造したポリイミドのジグライム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)ペースト(35%w/v)をガラス板に流延し、180°C又は200°Cでそれぞれ3時間乾燥して1ミル(0.0254mm)の厚さの被膜とした。約0.4%、1.0%、2.0%、及び4.0%のQuatrex 2010を含む別のペースト試料も流延し、上記のように1ミルの厚さの被膜とした。

代表的な市販のペーストは少量の「Cab-O-Sil PTG」のようなシリカ系充填剤及びペイント添加用表面活性剤「ダウ・コーニング DB-100」のような表面活性剤を含んでいる。

実施例1におけるように被膜試料の上に「フレオンTMC」(フレオン112と塩化メチレンとの1:1混合物)の液滴を滴下することによつて、流延形成被膜の耐溶剤性をまず調べた。

ヤージー州、ジャージー・シティーのアルファ・メタルス社から市販されている)を乾燥ペースト上に塗布した。次に、これらの試験片を、1番目が180°Cで2番目が260°Cである2高温帯を通過する「ブラウン・ベルト式半田リフロー装置(Brown Belt Solder Reflow Unit)」のコンベヤーラインに通した。この処理はフラックスを流動させて、半田付け操作におけるフラックスのリフローイングを模擬試験するものである。この時点において、試験片をフレオンTMCに連続的にさらしながら上記耐溶剤性試験におけると同様に処理した。被膜がフレオンTMCによつて試験片から溶離される場合、耐フラックス性が乏しいことを表わす。

表1に示した評価データは、エポキシ樹脂を含まない試料が耐溶剤及び耐フラックス性試験に合格しないことを示している。0.4%のエポキシ樹脂を含む試料は耐溶剤性ではあるが耐フラックス性ではない。

1～4%のエポキシ樹脂を含む試料は180°C



又は200°Cで3時間乾燥した後耐溶剤性及び耐フラックス性の両方に優れていた。

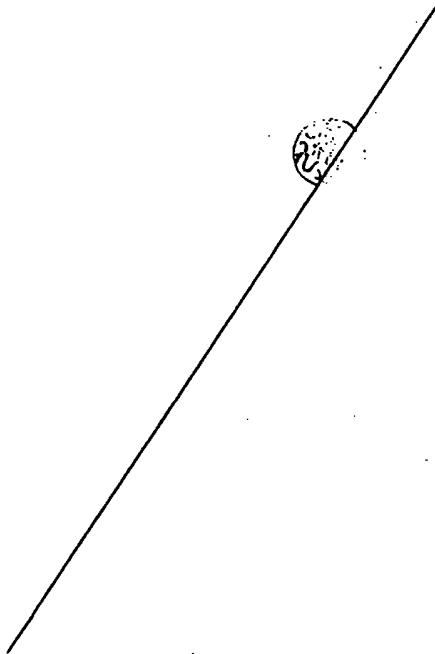


表 1

ペー ス ト 中 100g の ポ リ イ ミ ド 当 り の エ ポ キ シ 樹 脂 量	180°Cで乾燥 させた被膜の耐性		200°Cで乾燥 させた被膜の耐性	
	耐フ レ オ ン T M C 性	耐フ ラ ク ス 性	耐フ レ オ ン T M C 性	耐フ ラ ク ス 性
0	なし	なし	あり	なし
0.4	あり	なし	あり	なし
1.0	あり	あり(Δ)	あり	あり(Δ)
2.0	あり	あり(Δ)	あり	あり(Δ)
4.0	あり	あり(Δ)	あり	あり(Δ)
(Δ) かなり変色				
(Δ) 僅かに変色				
(Δ) ほとんど変色なし				

## 実施例 4

2, 2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)  
フェニル]プロパンの製造

本発明のポリイミドを合成するのに使用した他の好ましいジアミンは2, 2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンである。この化合物は次のように製造することができる。攪拌機、窒素導入管、還流冷却器、加熱マントル及びディー-スターク水分トラップを装備した2Lの3口フラスコ中に、窒素雰囲気下次の混合物を装填する。

ビスフェノール A	221.4 g
〔2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン〕	
5% NaOH 水溶液	155.2 g
トルエン	500 ml
ジメチルスルホキシド	500 ml

この混合物を還流温度に加熱し、水を水分トラップ中に共沸物として取り出す。約6時間後、ビスフェノール A のナトリウム塩が溶液から晶出し

始める。

反応温度を約70°Cに下げ、306gのp-クロロニトロベンゼンをフラスコ中に添加し、反応温度を70°Cに一晩保持する。反応混合物を冷却し、戸過し、かつ減圧下にトルエンをストリップングする。2, 2-ビス[4-(p-ニトロフェノキシ)フェニル]プロパンの黄色固体が沈殿する。この沈殿を戸過しによつて単離する。50gの沈殿をジメチルホルムアミドに溶解し、それに5gのラネーニッケルを加える。この混合物をパール(Paar)水添用高压容器中で50 psig 及び80°Cにおいて水素化する。水素の吸収が終わつたら、容器中の反応物を戸過し、大量の水にゆつくり注入する。生成物、即ち、2, 2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンをトルエン-ヘキサンから晶出することができる。

本発明のポリイミドを製造するのに使用することができる他の有機ジアミンには次の化合物がある。

m-フェニレンジアミン、  
 p-フェニレンジアミン、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、  
 ベンジジン、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、  
 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、  
 1, 5-ジアミノナフタレン、  
 m-キシレンジアミン、  
 p-キシレンジアミン、及び

それらの混合物。

本発明に有用なポリイミドを製造するために役立つシロキサン含有ジアミンの例としては、次の化合物がある。

ビス(r-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、  
 ビス(p-アミノフェニルチオアチル)テトラメチルジシロキサン、  
 ビス(m-アミノフェノキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、

から約122℃に上昇させる。反応混合物を約80℃に冷却し、86.6部のビス(クロロアチル)テトラメチルジシロキサンをこの反応混合物に滴下する。反応混合物をさらに16時間加熱する。

反応の過程で、ガスクロマトグラフィによつて試料を試験する。反応混合物をろ過し、溶媒を減圧蒸留によつて除去する。生成物を0.1~0.5 mmにおいて10℃~15℃の留分として回収する。生成物の化学構造を赤外分光法によつて同定する。

本発明をある程度特定して説明してきたけれど、それらは、本発明を単に例として説明したに過ぎず、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく多くの変更が成されることが理解される。

ビス(p-アミノフェノキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、  
 ビス(p-アミノフェニルスルホキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、  
 ビス(p-アミノフェニルカルバモイルプロピル)テトラメチルジシロキサン、及び  
 それらの混合物。

#### 実施例 5

##### ビス(p-アミノフェニルチオアチル) テトラメチルジシロキサンの製造

このジシロキサンの代表的な合成法を以下に示す。

ガラス製反応装置に、43.28部の50% NaOH水溶液、112部のジメチルスルホキシド(DMSO)、120部のトルエン及び68.75部のp-アミノチオフェノールを装填する。この混合物を窒素雰囲気中で急激に攪拌しながら沸騰するまで加熱する。水を共沸蒸留によつて除去する。約7~8時間攪拌しながら、反応物の温度を110℃